

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-176052

(P 2 0 0 2 - 1 7 6 0 5 2 A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002. 6. 21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H01L 21/316

H01L 21/316

S 5F045

21/31

21/31

E 5F058

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全11頁)

(21) 出願番号 特願2001-128350 (P 2001-128350)

(71) 出願人 000219967

(22) 出願日 平成13年4月25日 (2001. 4. 25)

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(31) 優先権主張番号 特願2000-133255 (P2000-133255)

(72) 発明者 長谷部 一秀

東京都港区赤坂5丁目3番6号 TBS放

(32) 優先日 平成12年5月2日 (2000. 5. 2)

送センター東京エレクトロン株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 佐藤 昌一

東京都港区赤坂5丁目3番6号 TBS放

(31) 優先権主張番号 特願2000-157005 (P2000-157005)

送センター東京エレクトロン株式会社内

(32) 優先日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(74) 代理人 100090125

弁理士 浅井 章弘

(31) 優先権主張番号 特願2000-295111 (P2000-295111)

(32) 優先日 平成12年9月27日 (2000. 9. 27)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

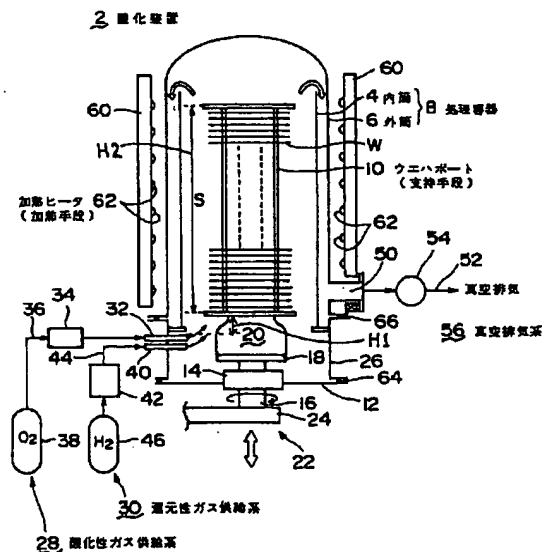
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被処理体の酸化方法及び酸化装置

(57) 【要約】

【課題】 酸化レートをおある程度高く維持しつつ、酸化膜の面内均一性と膜質の特性を共に向上させることができる被処理体の酸化方法を提供する。

【解決手段】 真空雰囲気下になされた処理容器8内にて所定の温度になされた被処理体Wの表面を酸化する酸化方法において、水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いることにより酸化を行なう。これにより、酸化レートをおある程度高く維持しつつ、酸化膜の面内均一性と膜質の特性を共に向上させる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 処理容器内にて所定の温度になされた被処理体の表面を酸化する酸化方法において、真空雰囲気下にて水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いることにより前記酸化を行なうようにしたことを特徴とする被処理体の酸化方法。

【請求項2】 前記酸素活性種と前記水酸基活性種とを発生させるために、前記処理容器内に酸化性ガスと還元性ガスとをそれぞれ異なるガス供給系より別々に導入するようにしたことを特徴とする請求項1記載の被処理体の酸化方法。

【請求項3】 前記処理容器は所定の長さを有しており、この処理容器内に前記被処理体は、所定のピッチで複数枚配列されると共に、前記酸化性ガスと前記還元性ガスとを前記被処理体の配列方向の一端側から導入して他端側に向けて流すように構成したことを特徴とする請求項1または2記載の被処理体の酸化方法。

【請求項4】 前記酸化性ガスと前記還元性ガスの前記処理容器内に対する導入位置は、前記配列された被処理体の収容領域よりも所定の距離だけ離間された位置であることを特徴とする請求項3記載の被処理体の酸化方法。

【請求項5】 前記所定の距離は、前記配列された被処理体の収容領域における温度分布に悪影響を与えないで、且つ前記導入された酸化性ガスと前記還元性ガスとの混合を十分に行い得る長さに設定されていることを特徴とする請求項4記載の被処理体の酸化方法。

【請求項6】 前記所定の距離は、略100mm以上であることを特徴とする請求項5記載の被処理体の酸化方法。

【請求項7】 前記酸化性ガスは $O_2$ と $N_2$ 、 $O$ と $NO$ と $NO_2$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含み、前記還元性ガスは $H_2$ と $NH_3$ と $CH_4$ と $HCl$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含むことを特徴とする請求項2乃至6のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。

【請求項8】 前記真空雰囲気圧力は、133Pa(1 Torr)未満であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。

【請求項9】 前記真空雰囲気圧力は、6.7Pa(0.05 Torr)～16.5Pa(0.5 Torr)の範囲内であることを特徴とする請求項8記載の被処理体の酸化方法。

【請求項10】 前記所定の温度は、400～1100℃の範囲内であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の被処理体の酸化方法。

【請求項11】 被処理体に酸化処理を施すために真空引き可能になされた処理容器と、前記被処理体を支持するための支持手段と、前記被処理体を加熱するための加熱手段と、前記処理容器内の雰囲気を真空引きする真空

排気系と、前記処理容器内に酸化性ガスを供給するための酸化性ガス供給系と、この酸化性ガス供給系とは別個に設けられて、前記処理容器内に還元性ガスを供給するための還元性ガス供給系とを備えることを特徴とする被処理体の酸化装置。

【請求項12】 前記処理容器は所定の長さを有しており、前記支持手段は前記被処理体を所定のピッチで配列して複数枚支持すると共に、前記酸化性ガス供給系と前記還元性ガス供給系とは前記処理容器の一端側に接続されて他端側に向けて前記酸化性ガスと前記還元性ガスとを流すように構成したことを特徴とする請求項11記載の被処理体の酸化装置。

【請求項13】 前記加熱手段は、前記酸化性ガスと前記還元性ガスとを共に加熱するようになされていることを特徴とする請求項12記載の被処理体の酸化装置。

【請求項14】 前記酸化性ガス供給系は酸化性ガスノズルを有し、前記還元性ガス供給系は還元性ガスノズルを有し、前記両ノズルのガス出口は、前記配列された被処理体の収容領域よりも所定の距離だけ離間された位置であることを特徴とする請求項12または13記載の被処理体の酸化装置。

【請求項15】 前記所定の距離は、前記配列された被処理体の収容領域における温度分布に悪影響を与えないで、且つ前記導入された酸化性ガスと前記還元性ガスとの混合を十分に行い得る長さに設定されていることを特徴とする請求項14記載の被処理体の酸化装置。

【請求項16】 前記所定の距離は、略100mm以上であることを特徴とする請求項15記載の被処理体の酸化装置。

【請求項17】 前記酸化性ガス供給系は酸化性ガスノズルを有し、前記還元性ガス供給系は還元性ガスノズルを有し、前記両ノズルは前記処理容器内を他端側に向けて延びると共に他端側に各ガス出口が位置されることを特徴とする請求項12または13記載の被処理体の酸化装置。

【請求項18】 前記酸化性ガスノズルと前記還元性ガスノズルの内、少なくともいずれか一方は、2系統有しており、前記2系統のガスノズルの各ガス出口は、前記被処理体の収容領域の上端側と下端側とにそれぞれ位置されることを特徴とする請求項14乃至17のいずれかに記載の被処理体の酸化装置。

【請求項19】 前記酸化性ガスは $O_2$ と $N_2$ 、 $O$ と $NO$ と $NO_2$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含み、前記還元性ガスは $H_2$ と $NH_3$ と $CH_4$ と $HCl$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含むことを特徴とする請求項7乃至18のいずれかに記載の被処理体の酸化装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体ウエハ等の

被処理体の表面に対して酸化処理を施す被処理体の酸化方法及び酸化装置に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】一般に、半導体集積回路を製造するためにはシリコン基板等よりなる半導体ウエハに対して、成膜処理、エッチング処理、酸化処理、拡散処理、改質処理等の各種の処理が行なわれる。上記各種の処理の中で、例えば酸化処理を例にとれば、この酸化処理は、単結晶或いはポリシリコン膜の表面等を酸化する場合、金属膜を酸化処理する場合等が知られており、特に、ゲート酸化膜やキャパシタ等の絶縁膜を形成する時に主に用いられる。

【0003】この酸化処理を行なう方法には、圧力の観点からは、略大気圧と同等の雰囲気下の処理容器内で行なう常圧酸化処理方法と真空雰囲気下の処理容器内で行なう減圧酸化処理方法とがあり、また、酸化に使用するガス種の観点からは、例えば水素と酸素とを外部燃焼装置にて燃焼させることによって水蒸気を発生させてこの水蒸気を用いて酸化を行なうウェット酸化処理方法（例えば特開平3-140453号公報等）と、オゾンのみ、或いは酸素のみを処理容器内へ流すなどして水蒸気を用いないで酸化を行なうドライ酸化処理方法（例えば特開昭57-1232号公報等）とが存在する。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、絶縁膜としては耐圧性、耐腐食性、信頼性等の膜質特性を考慮すると、一般的には、ドライ酸化処理により形成された物よりも、ウェット酸化処理により形成された物の方が比較的優れている。また、形成される酸化膜（絶縁膜）の成膜レートやウエハ面内の均一性の観点からは、一般的には、常圧のウェット酸化処理により形成された物は、酸化レートは大きい、膜厚の面内均一性に劣り、減圧のウェット酸化処理により形成された物は、逆に酸化レートは小さいが膜厚の面内均一性に優れている、という特性を有している。

【0005】従来にあつては、半導体集積回路のデザインルールがそれ程厳しくなかったことから、酸化膜が適用される用途やプロセス条件、装置コスト等を適宜勘案して、上述したような種々の酸化方法が用いられていた。しかしながら、最近のように線幅や膜厚がより小さくなってデザインルールが厳しくなると、それに従って、膜質の特性や膜厚の面内均一性等がより高いものが要求されるようになってきており、酸化処理方法では、この要求に十分に対応することができない、といった問題が発生してきた。

【0006】また、ウェット酸化処理方法の例として例えば特開平4-18727号公報に示すように、縦型の石英反応管内の下端に $H_2$  ガスと $O_2$  ガスとを別個に導入し、これを石英キャップ内に設けた燃焼部に燃焼させて水蒸気を発生し、この水蒸気をウエハの配列方向

に沿って上昇させつつ酸化処理を行なうようにした酸化装置も提案されている。しかしながら、この場合には、上記した燃焼部にて $H_2$  ガスを燃焼させるようにしているため、例えば処理容器の下端では水蒸気リッチになり、そして、水蒸気が上昇するに従ってこれが消費されて処理容器の上端では逆に水蒸気不足の傾向となるので、ウエハ面上に形成される酸化膜の厚さがウエハの支持位置により大きく異なる場合が生じ、この酸化膜の厚さの面間均一性が劣化する場合もあった。

【0007】また、他の装置例として例えば特開昭57-1232号公報に開示されているように、横型のパッチ式の反応管内に複数の半導体ウエハを並べて設置し、この反応管の一端側より、 $O_2$  ガスを導入したり、或いは $O_2$  ガスと $H_2$  ガスとを同時に導入したりして、減圧雰囲気化にて酸化膜を生成するようにした酸化装置も提示されている。しかしながら、この従来装置例の場合には、水素燃焼酸化法を用いて比較的高い圧力雰囲気下にて成膜を行っていることから、水蒸気成分が反応の主体となり、上述したように処理容器内のガス流の上流側と下流側との間での水蒸気の濃度差が大きくなり過ぎ、酸化膜の厚さの面間均一性が劣化する恐れがあった。また更に、他の装置例として例えば米国特許第6037273号に開示されているように、ランプ加熱による枚葉式のプロセスチャンバ内に酸素ガスと水素ガスとを供給し、これらの両ガスをプロセスチャンバ内に設置した半導体ウエハ表面の近傍にて反応させて水蒸気を生成し、この水蒸気でウエハ表面のシリコンを酸化させて酸化膜を形成するようにした装置が示されている。

【0008】しかしながら、この装置例の場合には、ウエハから20～30mm程度だけ離れたガス入口から酸素ガスと水素ガスとをプロセスチャンバ内に導入し、半導体ウエハ表面の近傍にてこれらの酸素ガスと水素ガスとを反応させて水蒸気を発生させて、しかもプロセス圧力も比較的高い領域で行うことから、膜厚の面内均一性に劣る恐れが生ずる、といった問題があった。本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、酸化レートをある程度高く維持しつつ、酸化膜の膜厚の面内均一性と面間均一性の向上及び膜質の特性を向上させることが可能な被処理体の酸化方法及び酸化装置を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に規定する発明は、処理容器内にて所定の温度になされた被処理体の表面を酸化する酸化方法において、真空雰囲気下にて水酸基活性種と酸素活性種とを主体として用いることにより前記酸化を行なうようにしたものである。この場合、請求項2に規定するように、前記酸素活性種と前記水酸基活性種とを発生させるために、前記処理容器内に酸化性ガスと還元性ガスとをそれぞれ異なるガス供給系より別

々に導入する。この場合、請求項3に規定するように、例えば前記処理容器は所定の長さを有しており、この処理容器内に前記被処理体は、所定のピッチで複数枚配列されると共に、前記酸化性ガスと前記還元性ガスを前記被処理体の配列方向の一端側から導入して他端側に向けて流すように構成する。

【0010】ここで、例えば請求項4に規定するように、前記酸化性ガスと前記還元性ガスの前記処理容器内に対する導入位置は、前記配列された被処理体の収容領域よりも所定の距離だけ離間された位置である。この場合、例えば請求項5に規定するように、前記所定の距離は、前記配列された被処理体の収容領域における温度分布に悪影響を与えないで、且つ前記導入された酸化性ガスと前記還元性ガスとの混合を十分に行い得る長さに設定されている。従って、この所定の距離を設けることによって、被処理体の収容領域における温度分布に悪影響を与えることを防止でき、また、酸化性ガスと還元性ガスとの混合も十分に行うことが可能となる。

【0011】請求項6に規定するように、例えば前記所定の距離は、略100mm以上である。また、例えば請求項7に規定するように、前記酸化性ガスは $O_2$ と $N_2$ 、 $O$ と $NO$ と $NO_2$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含み、前記還元性ガスは $H_2$ と $NH_3$ と $CH_4$ と $HCl$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含む。これにより、酸化レートのある程度高く維持しつつ、酸化膜の面内均一性と膜質の特性を共に向上させることが可能となる。

【0012】ここで請求項8に規定するように、前記真空雰囲気圧力の圧力は、133Pa (1 Torr) 未満である。また、例えば請求項9に規定するように、前記真空雰囲気圧力の圧力は、6.7Pa (0.05 Torr) ~ 16.5Pa (0.125 Torr) の範囲内である。また、請求項10に規定するように、前記所定の温度は、400~1100℃の範囲内である。

【0013】請求項11には規定する発明は、上記方法発明を実施するための装置発明であり、被処理体に酸化処理を施すために真空引き可能になされた処理容器と、前記被処理体を支持するための支持手段と、前記被処理体を加熱するための加熱手段と、前記処理容器内の雰囲気を真空引きする真空排気系と、前記処理容器内に酸化性ガスを供給するための酸化性ガス供給系と、この酸化性ガス供給系とは別個に設けられて、前記処理容器内に還元性ガスを供給するための還元性ガス供給系とを備えることを特徴とする被処理体の酸化装置である。この場合、例えば請求項12に規定するように、前記処理容器は所定の長さを有しており、前記支持手段は前記被処理体を所定のピッチで配列して複数枚支持すると共に、前記酸化性ガス供給系と前記還元性ガス供給系とは前記処理容器の一端側に接続されて他端側に向けて前記酸化性ガスと前記還元性ガスを流すように構成する。

【0014】また、例えば請求項13に規定するように、前記加熱手段は、前記酸化性ガスと前記還元性ガスを共に加熱するようになされている。また、例えば請求項14に規定するように、前記酸化性ガス供給系は酸化性ガスノズルを有し、前記還元性ガス供給系は還元性ガスノズルを有し、前記両ノズルのガス出口は、前記配列された被処理体の収容領域よりも所定の距離だけ離間された位置である。この場合、例えば請求項15に規定するように、前記所定の距離は、前記配列された被処理体の収容領域における温度分布に悪影響を与えないで、且つ前記導入された酸化性ガスと前記還元性ガスとの混合を十分に行い得る長さに設定されている。

【0015】従って、この所定の距離を設けることによって、被処理体の収容領域における温度分布に悪影響を与えることを防止でき、また、酸化性ガスと還元性ガスとの混合も十分に行うことが可能となる。請求項16に規定するように、例えば前記所定の距離は、略100mm以上である。

【0016】また、例えば請求項17に規定するように、前記酸化性ガス供給系は酸化性ガスノズルを有し、前記還元性ガス供給系は還元性ガスノズルを有し、前記両ノズルは前記処理容器内を他端側に向けて延びると共に他端側に各ガス出口が位置されるようにしてもよい。これによれば、両ガスはそれぞれのノズル内を流れる間に十分に予熱されることになり、その分、両ガスの活性化を促進させることが可能となる。また、例えば請求項18に規定するように、前記酸化性ガスノズルと前記還元性ガスノズルの内、少なくともいずれか一方は、2系統有しており、前記2系統のガスノズルの各ガス出口は、前記被処理体の収容領域の上端側と下端側とにそれぞれ位置されるようにしてもよい。これによれば、酸化膜の膜厚の面内均一性と面間均一性の更なる向上及び膜質の特性の更なる向上を図ることが可能となる。また、請求項19に規定するように、前記酸化性ガスは $O_2$ と $N_2$ 、 $O$ と $NO$ と $NO_2$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含み、前記還元性ガスは $H_2$ と $NH_3$ と $CH_4$ と $HCl$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを含む。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る被処理体の酸化方法及び酸化装置の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明に係る成膜方法を実施するための被処理体の酸化装置の一例を示す構成図である。ここでは酸化性ガスとして酸素( $O_2$ )を用い、還元性ガスとして水素( $H_2$ )を用いる場合を例にとって説明する。この酸化装置2は、内筒4と外筒6とよりなる石英製の2重管構造の縦型の所定の長さの処理容器8を有している。上記内筒4内の処理空間Sには、被処理体を保持するための支持手段としての石英製のウエハポート10が収容されており、このウエハポート10には被処

理体としての半導体ウエハWが所定のピッチで多段に保持される。尚、このピッチは、一定の場合もあるし、ウエハ位置によって異なっている場合もある。

【0018】この処理容器8の下方を開閉するためにキャップ12が設けられ、これには磁性流体シール14を介して貫通する回転軸16が設けられる。そして、この回転軸16の上端に回転テーブル18が設けられ、このテーブル18上に保温筒20を設け、この保温筒20上に上記ウエハポート10を載置している。そして、上記回転軸16は昇降可能なポートエレベータ22のアーム24に取り付けられており、上記キャップ12やウエハポート10等と一体的に昇降可能にしており、ウエハポート10は処理容器8内へその下方から挿脱可能になされている。尚、ウエハポート10を回転せずに、これを固定状態としてもよい。上記処理容器8の下端開口部は、例えばステンレス製のマニホールド26が接合されており、このマニホールド26には、流量制御された酸化性ガスと還元ガスとを処理容器8内へ導入するための酸化性ガス供給系28と還元性ガス供給系30がそれぞれ個別に設けられている。

【0019】具体的には、まず、上記酸化性ガス供給系28は、上記マニホールド26を貫通して設けられる酸化性ガスノズル32を有しており、このノズル32には途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器34を介したガス供給路36が接続される。そして、このガス供給路36には、酸化性ガスとしてここでは例えば酸素を貯留する酸化性ガス源38が接続されている。また、上記還元ガス供給系30は、同様に上記マニホールド26を貫通して設けられる還元性ガスノズル40を有しており、このノズル40には途中に例えばマスフローコントローラのような流量制御器42を介したガス供給路44が接続される。そして、このガス供給路44には、還元性ガスとしてここでは例えば水素を貯留する還元性ガス源46が接続されている。

【0020】従って、上記各ノズル32、40より供給された各ガスは、内筒4内の処理空間Sであるウエハの収容領域を上昇して天井部で下方へ折り返し、そして内筒4と外筒6との間隙内を流下して排出されることになる。また、外筒6の底部側壁には、排気口50が設けられており、この排気口50には、排気路52に真空ポンプ54を介してなる真空排気系56が接続されており、処理容器8内を真空引きするようになっている。ここで処理空間Sとしてのウエハの収容領域と各ガスの導入位置との間の距離H1、具体的にはウエハの収容領域の下端部、すなわちウエハポート10の下端部と各ノズル32、40の先端のガス出口との間の距離H1は所定の距離だけ離間されている。このように距離H1を設けた第1の理由は、この距離H1の長さを各ガスが上昇する間に、加熱ヒータ62により加熱されてホットウォール状態になされた処理容器8からの放熱により、上記

各ガスを予備的に加熱させるためである。すなわち、一般的にはウエハポート10の長さ方向に沿った処理空間Sの温度は精度良く略一定に維持されているが、もし、例えば室温程度の各ガスをウエハポート10の下部近傍に導入すると、この部分における温度が低下して処理空間S内の全体における温度分布に悪影響を与えるからである。また、第2の理由は、距離H1の長さに亘って両ガスが上昇する際に、これらの両ガスを良好に混合させるためである。

【0021】従って、上記距離H1は、ウエハの収容領域（処理空間S）における温度分布に悪影響を与えないで、且つ導入された酸化性ガスと還元性ガスとの混合を十分に行う得る長さ、例えば100mm以上、好ましくは300mm以上に設定する。尚、本実施例の場合は、距離H1は350mm程度に設定されている。また、処理容器8の外周には、断熱層60が設けられており、この内側には、加熱手段として加熱ヒータ62が設けられて内側に位置するウエハWを所定の温度に加熱するようになっている。ここで、処理容器8の全体の大きさは、例えば成膜すべきウエハWのサイズを8インチ、ウエハポート10に保持されるウエハ枚数を150枚程度（製品ウエハを130枚程度、ダミーウエハ等を20枚程度）とすると、内筒4の直径は略260~270mm程度、外筒6の直径は略275~285mm程度、処理容器8の高さは略1280mm程度である。

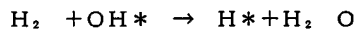
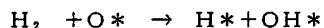
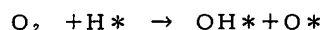
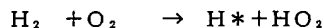
【0022】また、ウエハWのサイズが12インチの場合には、ウエハポート10に保持されるウエハ枚数が25~50枚程度の場合もあり、この時、内筒4の直径は略380~420mm程度、外筒6の直径は略440~500mm程度、処理容器8の高さは略800mm程度である。そして、ウエハポート10の高さH2は、ウエハ枚数に依存し、例えば200~1000mm程度の範囲内となる。尚、これらの数値は単に一例を示したに過ぎない。尚、図中、64はキャップ12とマニホールド26との間をシールするOリング等のシール部材であり、66はマニホールド26と外筒6の下端部との間をシールするOリング等のシール部材である。

【0023】次に、以上のように構成された酸化装置を用いて行なわれる本発明方法について説明する。まず、未処理の多数枚の半導体ウエハWをウエハポート10に所定のピッチで多段に保持させ、この状態でポートエレベータ22を上昇駆動することにより、ウエハポート10を処理容器8内へその下方より挿入し、処理容器8内を密閉する。この処理容器8内は予め予熱されており、また、例えば半導体ウエハWの表面は酸化対象となる単結晶膜、多結晶膜、金属膜、金属酸化膜等が前工程にて形成されている。また、単結晶のシリコンウエハ自体の表面を酸化する場合もある。上述のようにウエハWが挿入されたならば、加熱ヒータ62への供給電圧を増加してウエハWを所定のプロセス温度まで昇温すると共に、

真空排気系56により処理容器8内を真空引きする。

【0024】そして、これと同時に酸化性ガス供給系28の酸化性ガスノズル32から流量制御された酸素を処理容器8内へ導入すると共に、還元性ガス供給系30の還元性ガスノズル40から流量制御された水素を処理容器8内へ導入する。このように、処理容器8内へ別々に導入された酸素と水素はこの処理容器8内を上昇しつつウエハWの直近で水素の燃焼反応を生じて、ウエハ表面を酸化することになる。この時の酸化プロセス条件は、酸化対象膜が単結晶シリコン、或いは多結晶シリコンの時にはウエハ温度が400～1100℃の範囲内、好ましくは下層の素子の耐熱性等を考慮して400～900℃の範囲内、圧力は133Pa(1Torr)未満、好ましくは濃度分布を考慮して6.7Pa(0.05Torr)～66.5Pa(0.5Torr)の範囲内である。また、ガス流量は酸素ガスが1sccm～10リットル/minの範囲内、水素ガスが1sccm～5リットル/minの範囲内である。これにより、酸化レートはある程度高く維持しつつ、酸化膜の面内均一性と膜質の特性とを共に大幅に向上させることが可能となる。

【0025】このように、減圧雰囲気下にて水素と酸素とを別々に処理容器8内へ導入することにより、ウエハWの直近にて以下のような水素の燃焼反応が進行すると考えられる。尚、下記の式中において\*印を付した化学記号はその活性種を表す。



【0026】このように、 $\text{H}_2$  及び  $\text{O}_2$  を別々に処理容器8内へ導入すると、水素の燃焼反応過程において  $\text{O}^*$  (酸素活性種) と  $\text{OH}^*$  (水酸基活性種) と  $\text{H}_2\text{O}$  (水蒸気) が発生し、これらによりウエハ表面の酸化が行なわれる。この場合、酸化膜の膜質の特性や膜厚の面内均一性及び面間均一性が改善された理由は、特に上記  $\text{O}^*$  と  $\text{OH}^*$  の両活性種が大きく作用するものと考えられる。換言すれば、上述のような従来方法よりはプロセス圧力が遥かに低い真空雰囲気下にて酸化処理を行なうようにしたので、 $\text{H}_2$  ガスと  $\text{O}_2$  ガスが処理容器8内を上昇しつつ上記した一連の化学反応式で示す反応が徐々に進むので、ウエハWのどの高さ位置においても過不足のない状態で  $\text{H}_2\text{O}$  が存在するような状態となり、このため酸化反応がウエハWのどの高さ位置においても略均等に行われ、この結果、特に膜厚の面間均一性も向上させることが可能となる。すなわち、上述のようにプロセス圧力を133Pa未満に設定して従来方法よりもかなり低く設定することにより、酸素と水素基の活性種の寿命が共に長くなり、従って、この活性種が高さH2の処理空間Sに沿って流れる際に途中であまり消滅することなく、酸化反応に寄与しつつ上昇することにな

り、よって膜厚の面間均一性も向上する。

【0027】また、ここでは  $\text{H}_2$  ガスと  $\text{O}_2$  ガスとを直接的に処理空間Sに供給するのではなく、その下端部より距離H1だけ離れた所に供給するようにしているので、両ガスが距離H1の長さを上昇する間に、両ガスが十分に混合され、また、この距離H1の長さを上昇する間に、加熱ヒータ62により、或いは加熱ヒータ62により加熱されてホットウォール状態になった処理容器8からの熱により予備加熱されるので、これらの両ガスの活性化を促進することができる。

【0028】ここで、本発明方法とドライ酸化処理方法による従来方法とを用いてシリコン膜を酸化してシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) をそれぞれ形成し、その膜質の特性について検討したので、その評価結果について説明する。図2は本発明方法と従来方法 (ドライ酸化処理方法) とを用いた酸化処理により形成した  $\text{SiO}_2$  膜の故障率特性を示すグラフである。ここでは各  $\text{SiO}_2$  膜に0.05アンペア/ $\text{cm}^2$  の電流を強制的に流した時に90%の素子が破壊されるまでに要した時間を計測している。このグラフから明らかなように、従来方法 (ドライ酸化処理方法) により形成した  $\text{SiO}_2$  膜は、90%破壊までに6秒程度を要したが、本発明方法により形成した  $\text{SiO}_2$  膜は、90%破壊までに50秒程度も要し、本発明方法による  $\text{SiO}_2$  膜が耐圧性及び信頼性に優れており、膜質が良好であることが判明した。尚、グラフ中において、90%破壊までの総電荷量は、従来方法による  $\text{SiO}_2$  膜は0.25クーロン/ $\text{cm}^2$  であり、本発明方法による  $\text{SiO}_2$  膜は2.35クーロン/ $\text{cm}^2$  であった。

【0029】次に、本発明方法と従来方法として外部燃焼方式によるウェット酸化処理方法 (常圧) を用いてシリコン膜を酸化してシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) をそれぞれ形成し、この時の膜厚の面内均一性について検討したので、その評価結果について説明する。図3は本発明方法と従来方法 (外部燃焼方式による常圧ウェット酸化処理) とを用いた酸化処理により形成した  $\text{SiO}_2$  膜の膜厚差 (最大値と最小値の差) の分布を示すグラフである。この時のプロセス条件は、本発明方法の場合はプロセス温度が850℃、プロセス圧力が26.6Pa(0.2Torr)、 $\text{O}_2$  ガス流量が0.1リットル/min、 $\text{H}_2$  ガス流量が0.2リットル/minである。従来方法の場合はプロセス温度が850℃、プロセス圧力が95760Pa(720Torr:略常圧)、 $\text{O}_2$  ガス流量が0.6リットル/min、 $\text{H}_2$  ガス流量が0.6リットル/min、 $\text{N}_2$  希釈ガスが20リットル/minである。また、膜厚は共に1～4nmだけ酸化させた。

【0030】このグラフから明らかなように、酸化膜の厚さによらず、従来方法による酸化膜の膜厚のウエハ面内のバラツキはかなり大きいものに対して、本発明方法に

よる酸化膜の膜厚のウェハ面内のバラツキはかなり小さい。この各膜厚差の値を平均した結果、従来方法の場合には0.066nmであったが、本発明方法の場合には0.047nmであり、本発明方法の場合の方が膜厚の面内均一性を大幅に改善できることが判明した。また、ここで酸化のために処理容器内で水蒸気を直接導入するようにした従来方法（水蒸気導入）の場合と本発明方法の場合の酸化レートについて検討を行ったので、その評価結果について説明する。図4は酸化時間と酸化膜の厚さとの関係を示すグラフである。このプロセス条件は、

プロセス温度が850℃、プロセス圧力が93Pa（0.7Torr）、H<sub>2</sub> ガスの流量が100cc、O<sub>2</sub> ガスの流量が600ccである。このグラフから明らかなように、同一の酸化時間を比較した場合、本発明方法の方が、従来方法の場合よりも10倍以上膜厚が厚くなっており、従って、従来方法と比較して本発明方法の方が10倍以上も成膜レートが高く、その分、スループットも高くできることが判明した。

【0031】また、次に、酸化膜の厚さのプロセス圧力に対する依存性について検討したので、その評価結果について説明する。図5は酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力に対する依存性を示すグラフである。図6は図5に示す場合よりもより圧力が小さい領域も含めて酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力に対する依存性を示すグラフである。尚、図5に示す膜厚のグラフには、面間均一性を併記してある。ここでグラフ中においてTOPはウェハポートの上段に位置したウェハを示し、CTRはウェハポートの中段に位置したウェハを示し、BTMはウェハポートの下段に位置したウェハを示す。また、プロセス条件は、図5及び図6

(A)ではプロセス温度が900℃、H<sub>2</sub> ガス流量が0.6リットル/min、O<sub>2</sub> ガス流量が1.2リットル/min、プロセス時間は60分である。図6

(B)ではプロセス温度が850℃、H<sub>2</sub> ガス流量が0.05リットル/min、O<sub>2</sub> ガス流量が0.1リットル/min、プロセス時間は3分である。

【0032】まず、図5に示すグラフから明らかなように、膜厚の面内均一性及び面間均一性ともに、プロセス圧力が低くなる程向上している。そして、今後、酸化プロセスにおいて必要になると予測される数値、すなわち面内均一性が略±0.8%で、且つ面間均一性が略±6%を満足するには、プロセス圧力を133Pa（1Torr）よりも低く設定する必要があることが判明した。また、図6（A）は図5にて説明したと全く同じプロセス条件で酸化膜を形成した時のプロセス圧力と膜厚との関係を示しており、異なる点は図6（A）に示すグラフでは圧力が67Pa（0.5Torr）においても成膜処理を行った点である。このように図5に示すグラフと図6（A）に示すグラフは圧力67Paの部分を除いてほとんど同じ状態となっているので再現性にも優れてい

る点が判明した。図5及び図6（A）では膜厚を12nm程度形成する場合を説明しているが、今後予定されるもっと薄い膜厚の場合及び圧力が67Pa（0.5Torr）以下の部分における評価を図6（B）に示す。

【0033】図6（B）においては目標膜厚は、図5及び図6（A）に示す膜厚12nmの1/6である2nmの厚さである。このグラフから明らかなように、圧力6.7Pa（0.05Torr）～66.5Pa（0.5Torr）の範囲に亘って、膜厚は略2nm程度であり、しかも、TOP、CTR、BTM間でも膜厚の差はほとんど生じていない。従って、膜厚が2nm程度に非常に薄い場合でも、膜厚の面内均一性及び面間均一性を共に高く維持できることが判明した。また、圧力範囲も6.7Pa（0.05Torr）～66.5Pa（0.5Torr）の範囲内で、膜厚の面内均一性及び面間均一性を共により高く維持できることが判明した。

【0034】このように、より低いプロセス圧力領域で膜厚の面内及び面間均一性をより高く維持できる理由は、上述したような極めて低い圧力領域では、処理容器8内にて発生したO<sub>2</sub> ガスとH<sub>2</sub> ガスの活性種の寿命が十分に長くなってこれが処理空間Sに沿って流れる際に処理空間Sの全体に亘って略均一な濃度分布になるからであると考えられる。尚、酸化レートについては、H<sub>2</sub> ガスとO<sub>2</sub> ガスとの流量比を変えたり、或いはそれぞれのガスに、N<sub>2</sub> ガスやArガスやHeガス等の不活性ガスを希釈ガスとして混入させることにより、その酸化レートを適宜変更することもできる。

【0035】また、ここでは処理容器8が2重管構造の酸化装置について説明したが、本発明は単管構造の処理装置にも適用することができる。この場合、図7に示すように処理容器の上端側から下端側に向けてガスを流すようにしてもよい。すなわち、図7は単管構造の酸化装置の一例を示している。尚、この図7において図1に示した装置の構成部分と同一構成部分については同一符号を付して説明を省略する。

【0036】すなわち、この酸化装置にあつては、図1に示す内筒4（図1参照）をなくし、外筒6を処理容器8として単管構造としている。そして、排気口50をマニホールド26に設けると共に、酸化性ガス供給系28の酸化性ガスノズル32と還元性ガス供給系30の還元性ガスノズル40とを処理容器8の天井部に設けている。そして、この各ノズル32、40からそれぞれ導入したO<sub>2</sub> ガスとH<sub>2</sub> ガスを処理容器8内を下方へ流下させつつ前述したようにH<sub>2</sub> ガスを燃焼させてウェハWを酸化させ、このガスを排気口50から真空引きするようにしている。また、図8に示すように、単管構造の処理容器8の天井部に上部排気口70を設け、そして、酸化性ガスと還元性ガスは、処理容器8の下部に設けた各ノズル32、40から導入させるようにしてもよい。

【0037】更には、図9に示すように、マニホール26に挿通させた各ノズル32、40を、単管構造の処理容器8の内壁に沿って処理容器8の上端まで延ばしてこの容器天井部に各ガス出口32a、40aを位置させる。そして、この容器天井部の各ガス出口32a、40aから導入された $O_2$ ガスと $H_2$ ガスは活性化されて流下し、容器下部に設けた排気口50から排気される。

【0038】この実施例によれば、容器壁に沿って延びる各ノズル32、40内を各ガスが流れる際に、このガスが、加熱ヒータ62やこの加熱ヒータ62によって加熱されてホットウォール状態となった処理容器8の壁面から十分に予備加熱されることになるので、両ガスの活性種をより効率よく形成することが可能となる。また、上記各実施例では、酸化性ガスノズル32と還元性ガスノズル40とをそれぞれ1系統のみ設けた場合について説明したが、これに限定されず、これら2種類のガスノズル32、40の内、少なくともいずれか一方を2系統設け、この2系統設けたガスノズルのガス出口を、ウェハの収容領域の上端側と下端側とにそれぞれ位置させるようにしてもよい。図10はこのような酸化装置のまた更に他の一例を示す図である。この図10では図9に示す装置例をベースとして改良した装置を示しているの

で、図9において示した構成部品については同一参照符号を付している。

【0039】図示するように、上記第1系統の酸化性ガスノズル32及び還元性ガスノズル40に連結される各ガス供給路36、44を途中で分岐させて、それぞれ第2の系統の酸化性ガスノズル70及び還元性ガスノズル72を設けている。尚、これらの第2の系統の各ガスノズル70、72に対して、それぞれ個別のマスフローコントローラを設けて個別に供給ガス量を制御するようにしてもよい。そして、上記第2の系統の両ガスノズル70、72は、処理容器8の下端に連結されるマニホール26に貫通させて設けられており、上記ガスノズル70、72のそれぞれのガス出口70a、72aは、処理容器8内のウェハポート10の下端よりも所定の距離だけ下方に、すなわちウェハの収容領域の下端側にそれぞれ位置されている。

【0040】従って、 $O_2$ ガスと $H_2$ ガスは、処理容器8内の天井部に設けた各ガス出口32a、40aから供給されるのみならず、処理容器8内の下部に設けた各ガス出口70a、72aからもそれぞれ供給されることになる。この結果、ウェハの収容領域内に保持されている各ウェハには、十分な量の水蒸気成分が過不足なく供給されることになるので、酸化膜の膜厚の面内均一性と面間均一性を更に向上できるのみならず、膜質特性も、更に向上させることができる。ここでは、酸化性ガスノズルと還元性ガスノズルの両方を2系統設けた場合を例にとって説明したが、上記両ガスノズルの内の、いずれか一方のみを2系統設けるようにしてもよい。また、こ

こでは図9に示す酸化装置に2系統のガスノズルを設けた場合を例にとって説明したが、これに限定されず、図1、図7、図8に示す各酸化装置に上記したような2系統のガスノズルを設けるようにしてもよい。この場合、ウェハの収容領域の上端側と下端側にそれぞれのガス出口を位置させるのは上述した通りである。

【0041】尚、以上の実施例では酸化性ガスとして $O_2$ ガスを用い、還元性ガスとして $H_2$ ガスを用いた場合を例にとって説明したが、酸化性ガスとしては $O$ 、 $N_2$ 、 $O$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを用いることができ、また、還元性ガスとしては $H_2$ 、 $NH_3$ 、 $CH_4$ 、 $HCl$ よりなる群から選択される1つ以上のガスを用いることができる。この場合にも、ウェハ表面の酸化反応には、前述したように還元性ガスの燃焼過程に生ずる酸素活性種と水酸基活性種が主として寄与することになる。また、ガスとして $O_2$ や $H_2$ 以外の上記ガスを用いた場合にも、ウェハ温度及びプロセス圧力などのプロセス条件は前述のように $O_2$ と $H_2$ とを用いた場合と略同様に設定すればよい。

【0042】また、本発明方法は上述したような一度に多数枚の半導体ウェハについて酸化処理できるパッチ式の酸化装置に限定されず、処理容器内の載置台(支持手段)に半導体ウェハを載置して加熱手段としてランプ加熱或いはヒータ加熱により一枚ずつ酸化処理する枚葉式の酸化装置にも適用することができる。また、被処理体としては、半導体ウェハに限定されず、LCD基板、ガラス基板等にも適用することができる。

#### 【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の被処理体の酸化方法及び酸化装置によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。酸化レートのある程度高く維持しつつ、酸化膜の膜厚の面内均一性と面間均一性の向上及び膜質の特性の向上を図ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る成膜方法を実施するための被処理体の酸化装置の一例を示す構成図である。

【図2】本発明方法と従来方法(ドライ酸化処理方法)とを用いた酸化処理により形成した $SiO_2$ 膜の故障率特性を示すグラフである。

【図3】本発明方法と従来方法(外部燃焼方式による常圧ウェット酸化処理)とを用いた酸化処理により形成した $SiO_2$ 膜の膜厚差(最大値と最小値の差)の分布を示すグラフである。

【図4】酸化時間と酸化膜の厚さとの関係を示すグラフである。

【図5】酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力に対する依存性を示すグラフである。

【図6】図5に示す場合よりもより圧力が小さい領域も含めて酸化膜の膜厚及びこの面内均一性のプロセス圧力



15

に対する依存性を示すグラフである。

【図7】単管構造の酸化装置の一例を示す図である。

【図8】単管構造の酸化装置の他の一例を示す図である。

【図9】単管構造の酸化装置の更に他の一例を示す図である。

【図10】酸化装置のまた更に他の一例を示す図である。

【符号の説明】

2 成膜装置

4 内筒

6 外筒

8 処理容器

12 支持手段（ウエハポート）

28 酸化性ガス供給系

30 還元性ガス供給系

32 酸化性ガスノズル

38 酸化性ガス源

40 還元性ガスノズル

46 還元性ガス源

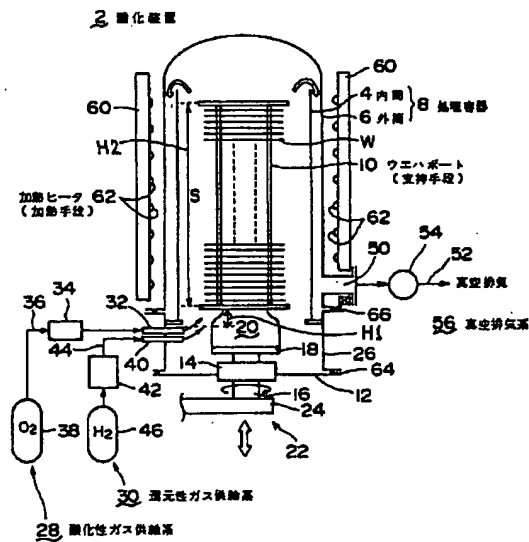
56 真空排気系

10 62 加熱ヒータ（加熱手段）

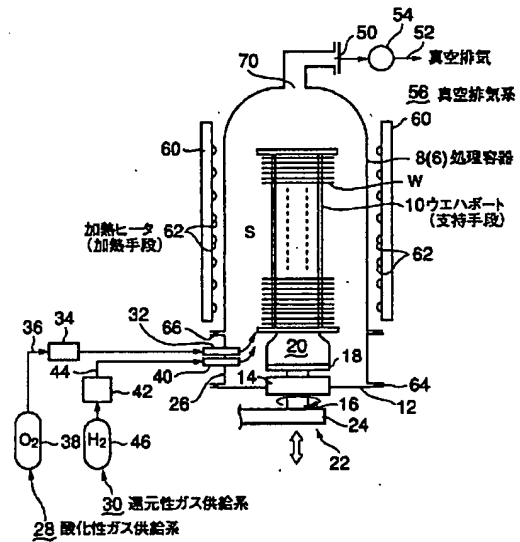
W 半導体ウエハ（被処理体）

16

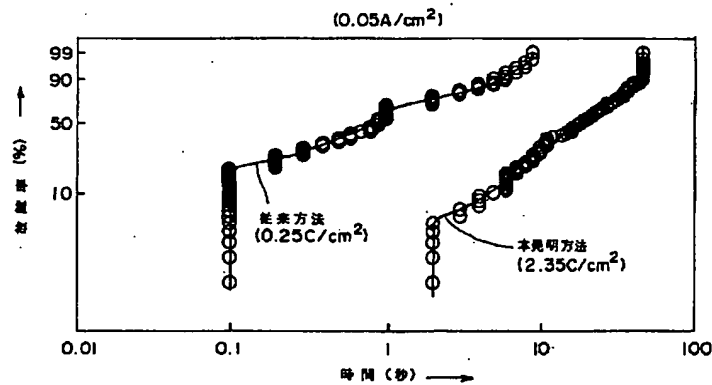
【図1】



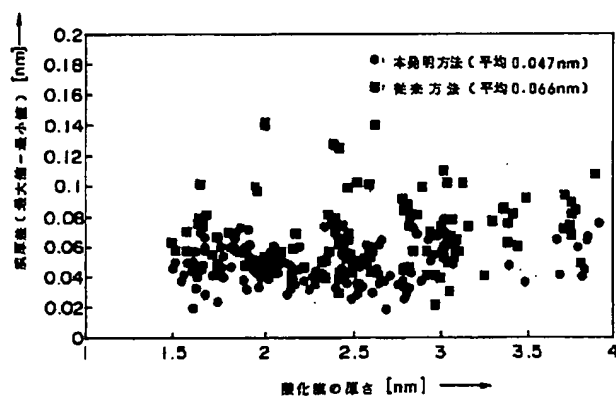
【図8】



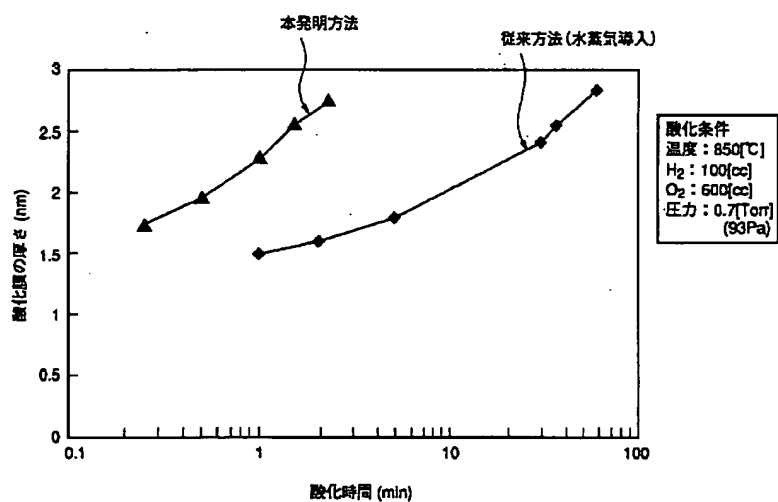
【図2】



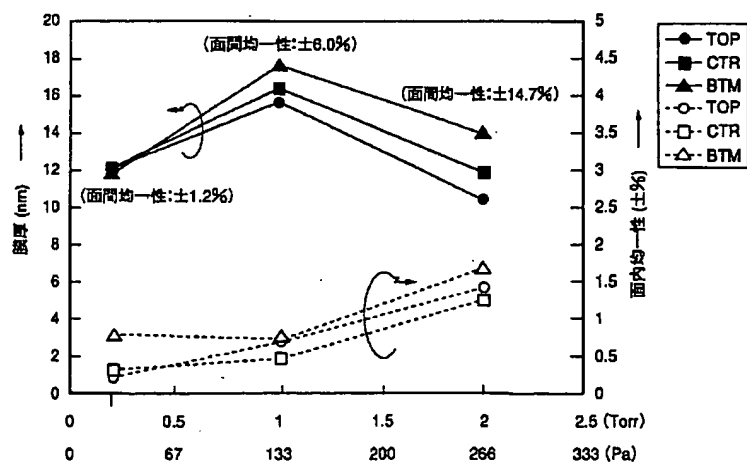
【図3】



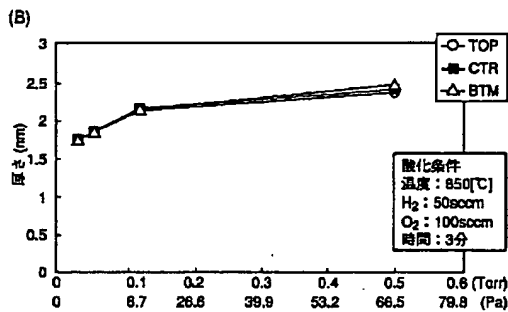
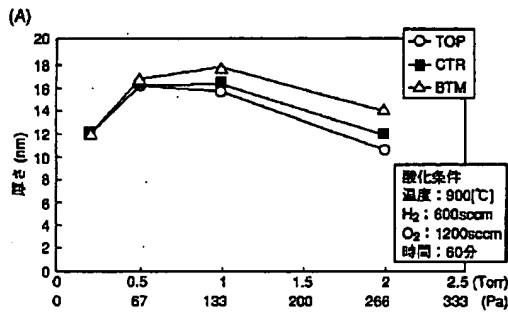
【図4】



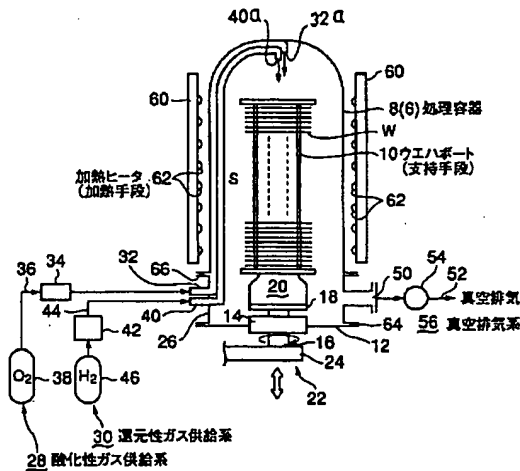
【図5】



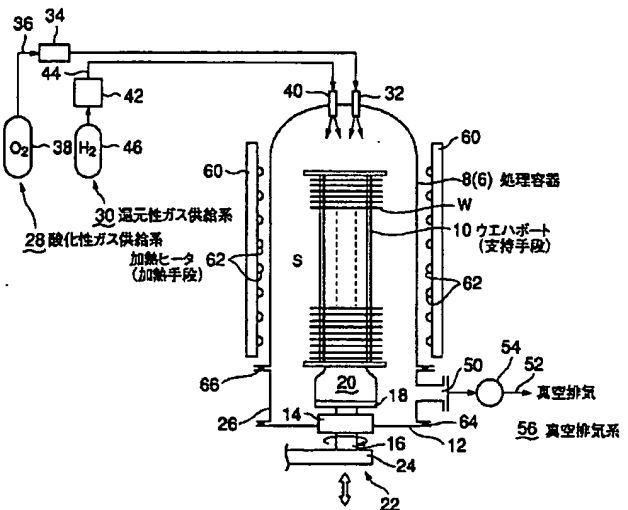
【図 6】



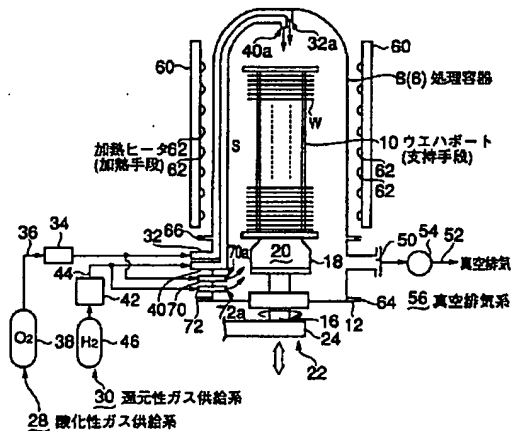
【図 9】



【図 7】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 梅澤 好太  
東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放  
送センター東京エレクトロン株式会社内

F ターム(参考) 5F045 AA20 AB32 AC11 AC12 AC13  
AD08 AD09 AD10 AD11 AD12  
AD13 AD14 AD15 AE17 AE19  
AF03 BB02 BB16 DP19 DQ05  
5F058 BC02 BF54 BF55 BF56 BF60  
BF63 BG02 BJ01

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**